

**SURFACE TREATMENT USING DISCHARGE PLASMA**

**Publication number:** JP10298318

**Publication date:** 1998-11-10

**Inventor:** YARA TAKUYA; YUASA MOTOKAZU; SHINJO TAKASHI

**Applicant:** SEKISUI CHEMICAL CO LTD

**Classification:**

- international: *H05H1/46; C08J7/00; C08J7/18; C23C16/50; C23C16/515; H05H1/46; C08J7/00; C23C16/50; (IPC1-7): C08J7/00; C08J7/18; C23C16/50; H05H1/46*

- European:

**Application number:** JP19970106067 19970423

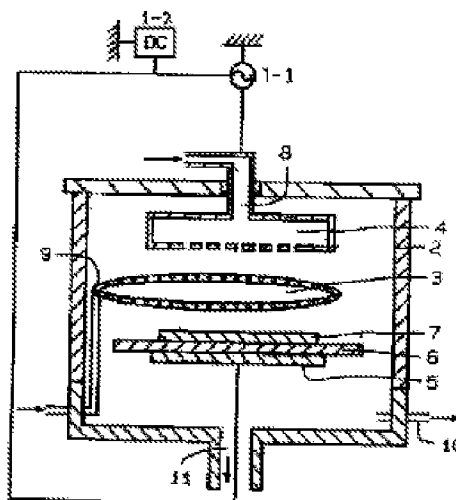
**Priority number(s):** JP19970106067 19970423

*Report a data error here*

**Abstract of JP10298318**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for carrying out surface treatment at a higher speed, by generating a uniform and stable discharge plasma under pressure approximate to the atmospheric pressure regardless of the kind of an atmosphere gas.

**SOLUTION:** In a gas discharge electricity obtained by installing a solid dielectric substance 6 on at least one opposing face of a pair of opposing electrodes 4 and 5 under pressure approximate to the atmospheric pressure and impressing a pulse electric field to a pair of the opposing electrodes 4 and 5, the intensity of the positive potential of the pulse electric field is made  $\geq 1.5$  times as much as that of the negative electrode.



.....  
Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-298318

(43) 公開日 平成10年(1998)11月10日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 0 8 J 7/00  
7/18  
C 2 3 C 16/50  
H 0 5 H 1/46

識別記号  
3 0 6

F I  
C 0 8 J 7/00 3 0 6  
7/18  
C 2 3 C 16/50  
H 0 5 H 1/46 A

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平9-106067

(22) 出願日 平成9年(1997)4月23日

(71) 出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72) 発明者 屋良 卓也

大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学  
工業株式会社内

(72) 発明者 湯浅 基和

大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学  
工業株式会社内

(72) 発明者 新城 隆

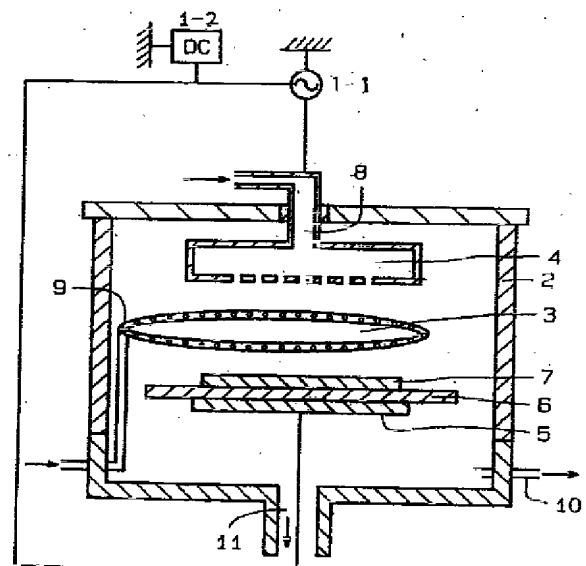
大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学  
工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 放電プラズマを利用した表面処理方法

(57) 【要約】

【課題】 雰囲気ガスの種類を問わず、大気圧近傍の圧力の下で、均一で、安定した放電プラズマを発生させて、表面処理を更に高速にする方法を提供する。

【解決手段】 大気圧近傍の圧力下で、対向する一対の電極4、5の少なくとも一方の対向面に固体誘電体6を設置し、当該一対の対向電極4、5間にパルス電界を印加して得られるガス放電において、前記パルス電界の正電位の大きさを負電位の大きさの1.5倍以上にすることを特徴とする。



**【特許請求の範囲】**

【請求項1】 大気圧近傍の圧力下で、対向する一対の電極の少なくとも一方の対向面に固体誘電体を設置し、当該一対の対向電極間にパルス電界を印加して得られるガス放電において、前記パルス電界の正電位の大きさを負電位の大きさの1.5倍以上にすることを特徴とする放電プラズマを利用した表面処理方法。

【請求項2】 立ち上がり時間及び／又は立ち下がり時間が40ns～100μs、負電位による電界強度が0.5～50kV/cmであって、且つ、正電位の最大値から負電位の最大値までの値（ピーク－ピーク値）が0.6kV以上であるパルス電界を印加することを特徴とする請求項1記載の放電プラズマを利用した表面処理方法。

【請求項3】 パルス電界における、一つのパルス電界の形成時間が1μs～1000μs、周波数が1kHz～100kHzとなされていることを特徴とする請求項1又は2に記載の放電プラズマを利用した表面処理方法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、大気圧近傍の圧力下における放電プラズマ処理方法に関する。

**【0002】**

【従来の技術】従来から、低圧条件下でグロー放電プラズマを発生させて、表面改質を行う方法が実用化されている。しかし、低圧条件下における処理は工業的には不利であるため、電子部品等の高価な処理品に対してしか、適用されていない。このため、大気圧近傍の圧力下で放電プラズマを発生させる方法が提案されている。例えば、ヘリウム雰囲気下で処理を行う方法が特開平2-48626号公報に、アルゴンとアセトン及び／又はヘリウムからなる雰囲気下で処理を行う方法が特開平4-74525号公報に開示されている。

【0003】しかし、上記方法はいずれも、ヘリウム又はケトンを含むガス雰囲気中でプラズマを発生させるものであり、ガス雰囲気が限定される。ヘリウムは高価であるため工業的には不利であり、ケトンを含む場合には、ケトン自身が被処理体と反応する場合が多く、所望の表面改質処理ができないことがある。

【0004】更に、放電空間に存在する電子、イオンを表面処理に効果的に活用するために、通常の接地電位を中心とした正負対称の正弦波だけでなく、正負の電位のバランスを変えた電界を印加する方法が行われる。この場合、低圧力下においては、放電空間を挟む両電極間にグリッドを挿入して、これに適切な電位を与える方法が取られる。しかし、グリッドの制御電位用に新たに電源が必要であり、この制御が煩雑となるばかりか、大気圧近傍の圧力下においては、グリッドの存在が均一なグロー放電を阻害したり、グリッドから放出される不純物が

処理表面に影響を与えるために、上記グリッドを用いる方法は適当ではなかった。

【0005】上記のように、大気圧近傍の圧力下においては、正負の電位のバランスを変えた電界を印加する方法は実現されておらず、処理を高速化するのに限界があった。

**【0006】**

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上述のような問題を解決するためになされたもので、雰囲気ガスの種類を問わず、大気圧近傍の圧力の下で、均一で、安定した放電プラズマを発生させて、表面処理を更に高速にする方法を提供することを目的とする。

**【0007】**

【課題を解決するための手段】本発明の放電プラズマを利用した表面処理方法は、大気圧近傍の圧力下で、対向する一対の電極の少なくとも一方の対向面に固体誘電体を設置し、当該一対の対向電極間にパルス電界を印加して得られるガス放電において、前記パルス電界の正電位の大きさを負電位の大きさの1.5倍以上にすることを特徴とする。

【0008】上記「パルス電界の正電位の大きさを負電位の大きさの1.5倍以上にすること」とは、正電界の絶対値が負電界の絶対値の1.5倍以上であることを意味し、上記の条件にすることにより、表面処理を更に高速にすることができる。

【0009】大気圧近傍の圧力下では、上記ヘリウム、ケトン等の特定のガス以外は安定してプラズマ放電状態が保持されずに、瞬時にアーク放電状態に移行することが知られているが、パルス電界を印加することにより、アーク放電に移行する前に放電を止め、再び放電を開始するというサイクルが実現されていると考えられる。

【0010】大気圧近傍の圧力下においては、本発明のパルス電界を印加する方法によって、初めて、ヘリウム、ケトン等のプラズマ放電状態からアーク放電状態に至る時間が長い成分を含有しない雰囲気において、安定して放電プラズマを発生させることが可能となる。

【0011】尚、本発明の方法によれば、空気中で放電プラズマを発生させることも可能である。公知の低圧条件下におけるプラズマ処理は勿論、特定のガスを含む大気圧条件下におけるプラズマ処理においても、外気から遮断された密閉容器内で処理を行うことが必須であったが、本発明の表面処理方法によれば、開放系での処理が可能となる。更に、パルス電界を印加する方法によれば、通常の正弦波を印加する方法と比較して、高密度のプラズマ状態を実現できるため、連続処理等の工業プロセスを行う上で大きな意義を有する。

【0012】上記大気圧近傍の圧力下とは、100～800Torrの圧力下を指す。圧力調整が容易で、装置が簡便になる700～780Torrの範囲が好ましい。

【0013】本発明の方法におけるプラズマ発生方法は、一対の対向電極を有し、当該電極の対向面の少なくとも一方に固体誘電体が設置されている装置において行われる。プラズマが発生する部位は、上記電極の一方に固体誘電体を設置した場合は、固体誘電体と電極の間、上記電極の双方に固体誘電体を設置した場合は、固体誘電体同士の間隙である。

【0014】上記電極としては、銅、アルミニウム等の金属単体、ステンレス、真鍮等の合金、金属間化合物等からなるものが挙げられる。上記対向電極は、電界集中によるアーク放電の発生を避けるために、対向電極間の距離が略一定となる構造であることが好ましい。この条件を満たす電極構造としては、平行平板型、円筒対向平板型、球対向平板型、双曲面对向平板型、同軸円筒型構造等が挙げられる。

【0015】上記固体誘電体は、上記電極の対向面の一方又は双方に設置する。この際、固体誘電体と設置される側の電極が密着し、且つ、接する電極の対向面を完全に覆うようにする。固体誘電体によって覆われずに電極同士が直接対向する部位があると、そこからアーク放電が生じるためである。

【0016】上記固体誘電体としては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレンテレフタレート等のプラスチック、ガラス、二酸化珪素、酸化アルミニウム、二酸化ジルコニウム、二酸化チタン等の金属酸化物、チタン酸バリウム等の複酸化物等が挙げられる。

【0017】上記固体誘電体の形状は、シート状でもフィルム状でもよいが、厚みが0.05～4mmであることが好ましい。厚すぎると放電プラズマを発生するのに高電圧を要し、薄すぎると電圧印加時に絶縁破壊が起こりアーク放電が発生するためである。

【0018】上記電極間の距離は、固体誘電体の厚さ、印加電圧の大きさ、プラズマを利用する目的等を考慮して決定されるが、1～50mmであることが好ましい。1mm未満では、電極間の間隔を置いて設置するのに充分でない。50mmを超えると、均一な放電プラズマを発生させることが困難である。

【0019】図1にパルス電圧波形の例を示す。波形(A)、(B)はインパルス型、波形(C)は方形波形、波形(D)は変調型の波形である。本発明におけるパルス電圧波形は、図1に挙げた波形に限定されないが、パルスの立ち上がり時間及び立ち下がり時間が短いほどプラズマ発生の際のガスの電離が効率よく行われる。

【0020】特に、パルスの立ち上がり時間及び／又は立ち下がり時間が40ns～100μsであることが好ましい。40ns未満では現実的でなく、100μsを超えると放電状態がアークに移行し易く不安定なものとなる。より好ましくは50ns～5μsである。尚、ここでいう立ち上がり時間とは、電圧変化が連続して正で

ある時間、立ち下がり時間とは、電圧変化が連続して負である時間を指すものとする。

【0021】更に、パルス波形、立ち上がり時間、周波数の異なるパルスを用いて変調を行ってもよい。このような変調は高速連続表面処理を行うのに適している。

【0022】本発明において、電極にパルス電界を印加する場合、正電位による電界の強度は、0.5～50kV/cmであって、且つ、正電位の最大値から負電位の最大値までの値（ピーク－ピーク値）が0.6kV以上であることが好ましい。正電位によるパルス電界の強度が0.5kV/cm未満であると、基材の表面処理に時間がかかりすぎ、50kV/cmを超えると、アーク放電が発生し易くなる。又、正電位の最大値から負電位の最大値までの値（ピーク－ピーク値）が0.6kV未満の場合は、表面処理速度が不充分となる。又、上記パルス電圧の印加において、直流を重畳してもよい。

【0023】パルス電界の周波数は、1kHz～100kHzであることが好ましい。1kHz未満であると処理に時間がかかりすぎ、100kHzを超えるとアーク放電が発生しやすくなる。

【0024】又、一つのパルス電界の形成時間は、1μs～1000μsであることが好ましく、より好ましくは、3μs～200μsである。1μs未満であると放電が不安定なものとなり、1000μsを超えると、アーク放電に移行し易くなる。ここで、一つのパルス電界の形成時間とは、図2に例示するように、ON、OFFが繰り返されるパルス電界における一つのパルス波形の連続持続時間、換言すれば、パルスデューティ時間をいう。

【0025】更に、本発明において、パルス電界の強さは、放電プラズマの利用目的等によって適宜に選択されるが、1～100kV/cmとすることが好ましい。1kV/cm未満であると、表面処理速度が遅くなり、100kV/cmを超えるとアーク放電が発生するため好ましくない。

【0026】以上のような各条件を満足するパルス電界を形成するための電源回路の構成例を、図3にブロック図で示し、又、図4にはその動作の原理を等価的な回路図によって示す。図4においてSW1～4は、図3におけるスイッチングインバータ回路内でスイッチとして機能する半導体素子であり、これらの各素子として、500ns以下のターンオン時間及びターンオフ時間を有する半導体素子を用いることにより、電界強度1～100kV/cm、且つ、パルスの立ち上がり及び／又は立ち下がり時間がともに40ns～100μsの高電圧、且つ、高速のパルス電界の形成を実現することができる。

【0027】次に、図4を参照しつつその動作原理を簡単に説明する。+Eは正極性の直流電圧供給部、-Eは負極性の直流電圧供給部である。SW1～4は、上記した高速半導体素子からなるスイッチング素子である。D

1～4はダイオードであり、I1～I4は電荷の移動方向を示している。

【0028】まず、SW1をONにすると、電荷がI1で示す方向に移動して、放電空間の両端に置かれた一対の電極の一方側（正極性の負荷）を充電する。次に、SW1をOFFにしてから、SW2を瞬時にONにすることにより、正極性の負荷に充電された電荷がSW2とD4を通過してI3の方向に移動する。

【0029】次いで、SW2をOFFにした後、SW3を瞬時にONにすると、電荷がI2の方向に移動して他方側の電極（負極性の負荷）を充電する。更に、SW3をOFFにしてから、SW4を瞬時にONにすることにより、負極性の負荷に充電された電荷がSW4とD2を通過してI4の方向に移動する。

【0030】以上の動作を繰り返すことにより、図5に示した波形の出力パルスを得ることができる。〔表1〕にこの動作表を示す。この〔表1〕に示した数値は、図5の波形に付した数値と対応させてある。

【0031】

〔表1〕

	①	②	③	④	⑤
SW1	OFF	ON	OFF	OFF	OFF
SW2	OFF	OFF	ON	OFF	OFF
SW3	OFF	OFF	OFF	ON	OFF
SW4	OFF	OFF	OFF	OFF	ON

【0032】以上の回路の利点は、負荷のインピーダンスが高い場合であっても、充電されている電荷を、SW2とD4、又は、SW4とD2の動作により確実に放電することができる点、及び、高速ターンオンのスイッチング素子であるSW1、SW3を使って高速に充電を行うことができる点にあり、これにより、図2に示したような立ち上がり時間及び立ち下がり時間の極めて短いパルス化された電界を、負荷に対して、つまり一対の電極間に印加することが可能となる。尚、本発明の表面処理方法において用いられるパルス電界は、直流電界を重畳することを妨げない。

【0033】上述の電源は、正極性の直流電圧供給部から供給される電圧と負極性の直流電圧供給部から供給される電圧の大きさを任意に変えることができるので、印加するパルス電界の正負の比率を容易に制御することができる。

【0034】本発明に使用される放電プラズマ装置は、図6に示され、基材7は下部電極5に接した誘電体の上に設置され、下部電極5は通常接地されるが、任意の電位が与えられていても良い。この場合には、便宜上、下部電極5の電位が基準電位に設定される。

【0035】基準電位に対し、正電界の絶対値が負電界の絶対値よりも大きい形状のパルス電界が上下両電極の間に加えられると、時間平均的に上部電極4の電位が正

に偏った状態になり、ガスの電離により生じた正イオンが下部電極5の上の基材側に長く存在していると考えられ、この状態では、表面処理に必要な励起種がより多く基材に到達するため、表面処理速度が更に向上すると推定される。

【0036】処理速度が明確に高速化するのは、正電位の大きさが負電位の大きさの1.5倍以上になることが必要である。又、負電位／正電位の比が20を超えると、放電が不安定となり、アーク放電に移行し易くなる。従って、負電位／正電位の比は20以下が好ましい。

【0037】本発明の方法において発生させた放電プラズマは、様々な分野に应用することができる。例を挙げると、放電プラズマに励起された化学種と基材表面の反応を利用した表面改質処理、窒素酸化物の存在下で放電プラズマを発生させることによる窒素酸化物の分解除去処理、光源としての利用等が可能である。

【0038】以下、基材の表面処理方法について詳述する。本発明の表面処理方法は、一対の対向電極を有し、当該電極の対向面の少なくとも一方に固体誘電体が設置されている装置において、上記電極の一方に固体誘電体を設置した場合は固体誘電体と電極の間の空間、上記電極の双方に固体誘電体を設置した場合は固体誘電体同士の空間に基材を設置し、当該空間中に発生する放電プラズマにより基材表面を処理するものである。

【0039】本発明の表面処理を施される基材としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリテトラフルオロエチレン、アクリル樹脂等のプラスチック、ガラス、セラミック、金属等が挙げられる。基材の形状としては、板状、フィルム状等のものが挙げられるが、特にこれらに限定されない。本発明の表面処理方法によれば、様々な形状を有する基材の処理に容易に対応することができる。

【0040】上記表面処理においては、上記放電プラズマ発生空間に存在する気体（以下、処理用ガスという。）の選択により任意の処理が可能である。上記処理用ガスとしてフッ素含有化合物ガスを用いることによって、基材表面にフッ素含有基を形成させて表面エネルギーを低くし、撥水性表面を得ることができる。

【0041】上記フッ素元素含有化合物としては、4フッ化炭素（ $\text{CF}_4$ ）、6フッ化炭素（ $\text{C}_2\text{F}_6$ ）、6フッ化プロピレン（ $\text{CF}_3\text{CFCF}_2$ ）、8フッ化シクロブタン（ $\text{C}_4\text{F}_8$ ）等のフッ素－炭素化合物、1塩化3フッ化炭素（ $\text{CClF}_3$ ）等のハロゲン－炭素化合物、6フッ化硫黄（ $\text{SF}_6$ ）等のフッ素－硫黄化合物等が挙げられる。安全上の観点から、有害ガスであるフッ化水素を生成しない4フッ化炭素、6フッ化炭素、6フッ化プロピレン、8フッ化シクロブタンを用いることが好ましい。

【0042】又、処理用ガスとして以下のような酸素元素含有化合物、窒素元素含有化合物、硫黄元素含有化合物を用いて、基材表面にカルボニル基、水酸基、アミノ基等の親水性の官能基を形成させて表面エネルギーを高くし、親水性表面を得ることができる。

【0043】上記酸素元素含有化合物としては、酸素、オゾン、水、一酸化炭素、二酸化炭素、一酸化窒素、二酸化窒素の他、メタノール、エタノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、メタナール、エタナール等のアルデヒド類等の酸素元素を含有する有機化合物等が挙げられる。これらは単独でも2種以上を混合して用いてもよい。更に、上記酸素元素含有化合物とメタン、エタン等の炭化水素化合物のガスを混合して用いてもよい。又、上記酸素元素含有化合物に50体積%以下でフッ素元素含有化合物を添加することにより親水化が促進される。フッ素元素含有化合物としては上記の例示と同様のものを用いればよい。

【0044】上記窒素元素含有化合物としては、窒素、アンモニア等が挙げられる。上記窒素元素含有化合物と水素を混合して用いてもよい。

【0045】上記硫黄元素含有化合物としては、二酸化硫黄、三酸化硫黄等が挙げられる。又、硫酸を気化させて用いることもできる。これらは単独でも2種以上を混合して用いてもよい。

【0046】又、分子内に親水性基と重合性不飽和結合を有するモノマーの雰囲気下で処理を行うことにより、親水性の重合膜を積層させることもできる。上記親水性基としては、水酸基、スルホン酸基、スルホン酸塩基、1級若しくは2級又は3級アミノ基、アミド基、4級アンモニウム塩基、カルボン酸基、カルボン酸塩基等の親水性基等が挙げられる。又、ポリエチレングリコール鎖を有するモノマーを用いても同様に親水性重合膜を積層させることができる。

【0047】上記モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、アクリルアミド、メタクリルアミド、N、N-ジメチルアクリルアミド、アクリル酸ナトリウム、メタクリル酸ナトリウム、アクリル酸カリウム、メタクリル酸カリウム、スチレンスルホン酸ナトリウム、アリルアルコール、アリルアミン、ポリエチレングリコールジメタクリル酸エステル、ポリエチレングリコールジアクリル酸エステル等が挙げられる。これらのモノマーは、単独または混合して用いられる。

【0048】上記親水性モノマーは一般に固体であるので、溶媒に溶解させたものを加熱、減圧等の手段により気化させて用いる。上記溶媒としては、メタノール、エタノール、アセトン等の有機溶媒、水、及び、これらの混合物等が挙げられる。

【0049】さらに、Si、Ti、Sn等の金属の金属-水素化合物、金属-ハロゲン化合物、金属アルコール等の処理用ガスを用いて、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、Sn

$\text{O}_2$ 等の金属酸化物薄膜を形成させ、基材表面に電氣的、光学的機能を与えることができる。

【0050】経済性及び安全性の観点から、上記処理用ガスが不活性ガスによって希釈された雰囲気中で処理を行うことが好ましい。不活性ガスとしては、ヘリウム、ネオン、アルゴン、キセノン等の希ガス、窒素気体等が挙げられる。これらは単独でも2種以上を混合して用いてもよい。従来、大気圧近傍の圧力下においては、ヘリウムの存在下の処理が行われてきたが、本発明の方法によれば、ヘリウムに比較して安価なアルゴン、窒素気体中における安定した処理が可能であり、工業上大きな優位性を有する。

【0051】図6に、本発明の表面処理方法を行う装置の一例を示す。この装置においては下部電極5上に固体誘電体6が設置されており、固体誘電体6と上部電極4の間の空間3に放電プラズマが発生する。容器2は、ガス導入管8、ガス排出口10及びガス排気口11を備えており、上記処理用ガスはガス導入管8から放電プラズマ発生空間3に供給される。本発明においては、発生した放電プラズマに接触した部位が処理されるので、図6の例では基材7の上面が処理される。基材の両面に処理を施したい場合は、放電プラズマ発生空間3に基材を浮かせて設置すればよい。

【0052】処理用ガスはプラズマ発生空間に均一に供給されることが好ましい。処理用ガスと不活性ガスの混合気体中で処理を行う場合、不活性ガスは処理用ガスに比較して軽いので、供給時に不均一になることを避けるような装置の工夫がされていることが好ましく、特に面積の大きな基材を処理する場合は、不均一になり易いので注意を要する。図6の装置に示した例では、ガス導入管8が多孔構造をもつ電極4に連結されてなり、処理用ガスは電極4の孔を通して基材上方からプラズマ発生空間3に供給される。不活性ガスは、これと別に不活性ガス導入管9を通して供給される。気体を均一に供給可能であれば、このような構造に限定されず、気体を攪拌又は高速で吹き付ける等の手段を用いてもよい。

【0053】上記容器2の材質は、樹脂、ガラス等が挙げられるが、特に限定されない。電極と絶縁のとれた構造になっていれば、ステンレス、アルミニウム等の金属を用いることもできる。

【0054】本発明の放電プラズマ処理は、基材を加熱または冷却して行ってもよいが、室温下で充分可能である。上記放電プラズマ処理に要する時間は、印加電圧、処理用ガスの種類および混合気体中の割合等を考慮して適宜決定される。

【0055】

【発明の実施の形態】本発明の放電プラズマを利用した表面処理方法を更に明確にするため、表面処理の一例として、光学表面処理の実施例を以下に説明する。尚、以下の実施例では、図4の等価回路図による電源（ハイデ

ン社製、半導体素子：IXYS社製、型番TO-247 ADを使用)を用いて実施した。

#### 【0056】実施例1

図6の放電プラズマ処理装置(チャンバー：パイレックスガラス製容器2、容量：8リッター)において、接地した下部電極5(直径140mm、表面を比誘電率16の二酸化ジルコニウム誘電体で被覆したもの)上にソーダガラス基材7を配置し、基材表面から2mm上方に上部電極4(直径80mm、直径1mmの穴が5mm間隔で配設されており、表面は比誘電率16の二酸化ジルコニウム誘電体で被覆したもの)を配置して、以下の条件で重合膜を成膜した。

【0057】油回転ポンプで装置内が、0.1 Torrになるまで排気を行った。次に、窒素ガスを不活性ガス導入管9から、装置内が760 Torrになるまで導入した。その後、上部電極4に接続した(反応)ガス導入ガス管8から、流量20 sccmの6フッ化プロピレンと流量980 sccmのアルゴンガスとの混合ガスを導入した。混合ガスを1分間導入した後、上部電極4と下部電極5との間に、周波数8 kHzで、正電位12.5

kV、負電位1.5 kVのパルス電界を印加し、30秒間放電して、ガラス基板表面に炭化フッ素の重合膜を成膜した。放電電流密度は、40 mA/cm<sup>2</sup>であった。

#### 【0058】実施例2

印加電界を正電位8.4 kV、負電位5.6 kVとした以外は、実施例1と同様にして、ガラス基材表面にフッ化炭素の重合膜を成膜した。放電電流密度は、40 mA/cm<sup>2</sup>であった。

#### 【0059】比較例1

印加するパルス電界を正電位、負電位とも7 kVとした以外は、実施例1と同様にして、ガラス基材表面にフッ化炭素の重合膜を成膜した。放電電流密度は、40 mA/cm<sup>2</sup>であった。

【0060】以上、実施例1、2、及び、比較例1で得られたガラス基材上の透明な重合膜について、屈折率、膜厚をエリブソメーター(溝尻光学工業所製、DVA-36 VW)で、5点測定し、平均値を得た。

#### 【0061】

#### 【表2】

実施例		パルス電界：30秒放電		電位の比 (正電位 : 負電位)	屈折率	膜厚 (nm)	処理速度 : 膜厚に 比例する
		正電位 (kV)	負電位 (kV)				
実施例	1	12.5	1.5	8.3	1.30	350	大 ↑ ↑ ↑ 小
	2	8.4	5.6	1.5	1.31	250	
比較例	1	7.0	7.0	1.0	1.32	245	

【0062】以上の実施例、比較例から、正電位を負電位の1.5倍以上にすると、高速処理効果が現れ、この比率が大きくなる程、高速化されることが確認できる。

#### 【0063】

【発明の効果】本発明の放電プラズマを利用した表面処理方法は、上述のように構成されているので、本発明による放電電極の出力を制御するだけで、その他の放電条件を変えずに、表面処理能力を更に高速にできる。又、本発明は、大気圧近傍で行うことができるので、連続処理をしている時でも、放電条件を変化できるので、極めて工業的に利点が多い。更に、プラズマ発生空間に、従来のグロー放電のように、制御グリッド電極を挿入する必要がないので、表面処理膜に不純物が混入することはない。

#### 【0064】

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 パルス電界の例を示す電圧波形図である。

【図2】 一つのパルス電界の形成時間の説明図である。

【図3】 パルス電界を発生させる電源のブロック図で

ある。

【図4】 パルス電界を発生させる電源の等価回路図である。

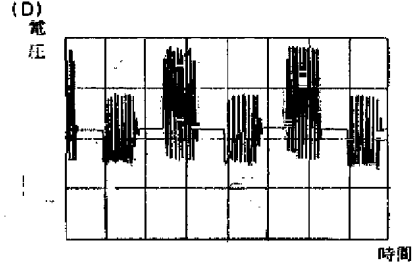
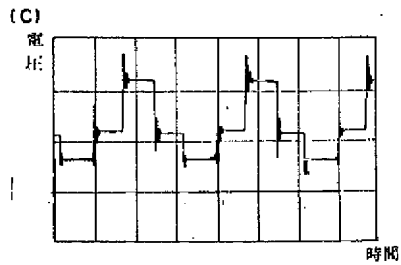
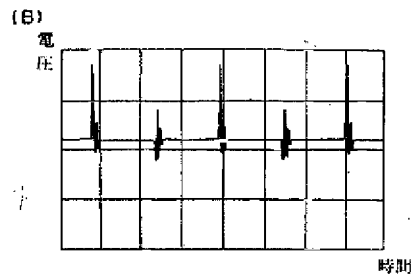
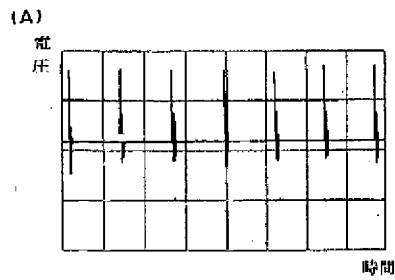
【図5】 パルス電界の動作表に対応する出力パルス信号の図である。

【図6】 本発明の放電プラズマ処理装置の一例を示す模式図である。

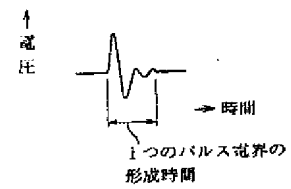
#### 【符号の説明】

- 1-1 交流電源(高電圧パルス電源)
- 1-2 直流電源
- 2 パイレックスガラス製容器
- 3 放電プラズマ発生空間
- 4 上部電極
- 5 下部電極
- 6 固体誘電体
- 7 基材
- 8 (反応)ガス導入管
- 9 不活性ガス導入管
- 10 ガス排出口
- 11 排気口

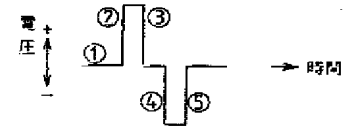
【図1】



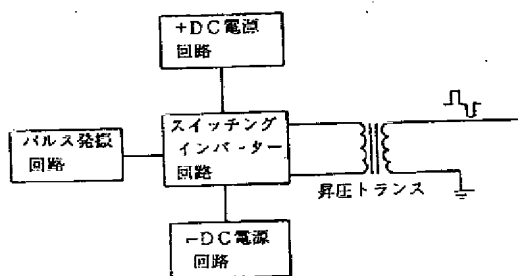
【図2】



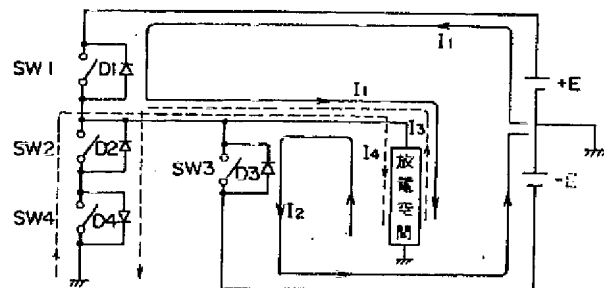
【図5】



【図3】



【図4】





【図6】

